

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-223008

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
C09K 11/08  
C09K 11/56  
C09K 11/62  
C09K 11/80  
C09K 11/84  
// C03B 8/02

(21)Application number : 2001-319186

(71)Applicant : KONINKL PHILIPS ELECTRONICS  
NV

(22)Date of filing : 17.10.2001

(72)Inventor : JUESTEL THOMAS DR  
RONDA CORNELIS REINDER  
MAYR WALTER  
SCHMITT PETER  
WEILER VOLKER ULRICH

(30)Priority

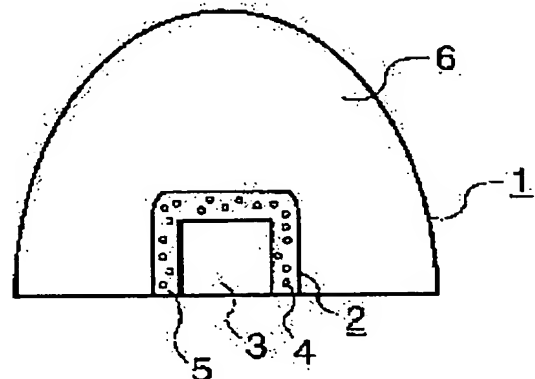
Priority number : 2000 10051242 Priority date : 17.10.2000 Priority country : DE

## (54) LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the lifetime of a light emitting element.

SOLUTION: The light emitting element 1 is provided with a light emitting diode 3 and a fluorescence layer 2. In order to improve the lifetime of the light emitting element 1, fluorescent substance 4 of the fluorescence layer 2 is provided with water-resistant coating.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-223008

(P2002-223008A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テリトリー (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N 4 G 0 1 4
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	G 4 H 0 0 1
11/56		11/56	5 F 0 4 1
11/62		11/62	
11/80	C P C	11/80	C P C
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-319186(P2001-319186)

(22) 出願日 平成13年10月17日 (2001. 10. 17)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 1 2 4 2 : 9

(32) 優先日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590000248

コーニンクレッカ フィリップス エレク  
トロニクス エヌ ヴィ

Koninklijke Philips  
Electronics N. V.

オランダ国 5621 ペーアー アイन्दー  
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1

(72) 発明者 トーマス ユステル

ドイツ国 52070 アーヘン アウグスタ  
シュトラッセ 78アー

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

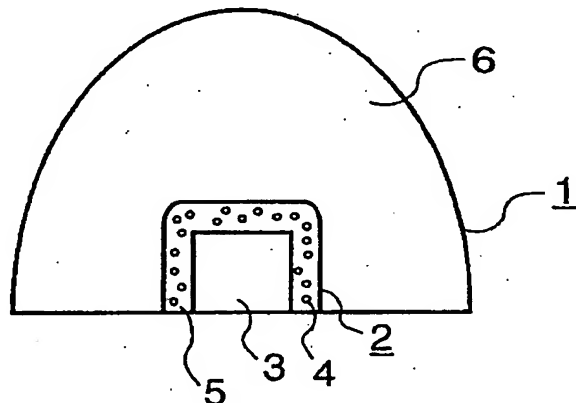
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光素子の耐用年数の向上を図る。

【解決手段】 発光素子1は、発光ダイオード3及び蛍  
光層2を具える。発光素子1の耐用年数を延ばすため  
に、蛍光層2の蛍光体4は耐水コーティングを有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1個の発光ダイオード及び蛍光層を設け、この蛍光体が、コーティングを有する少なくとも一つの蛍光体を具えることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記コーティングを、有機材料、無機材料及びガラス材料からなる群から選択したことを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】 前記有機材料を、ラテックス及びポリオルガノシロキサンからなる群から選択したことを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【請求項4】 前記ガラス材料を、ホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩、アルカリケイ酸塩からなる群から選択したことを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【請求項5】 前記無機材料を、酸化物、ホウ酸塩、リン酸塩及びこれら材料の組合せからなる群から選択したことを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【請求項6】 前記リン酸塩を、MをAl, La, Sc, Y及びLuからなる群から選択したオルトリン酸塩MPO<sub>4</sub>、又は、10<sup>1</sup>と10<sup>6</sup>との間の鎖長n及びMをCa, Sr及びBaから選択した組成(M<sub>n</sub>, PO<sub>4</sub>)を有するポリリン酸塩としたことを特徴とする請求項5記載の発光素子。

【請求項7】 前記発光体を、酸化発光体、硫化発光体、アルミン酸発光体、ホウ酸発光体、バナジン発光体及びケイ酸発光体からなる群から選択したことを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項8】 前記アルミン酸発光体を、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, (Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce及びBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu, Mnからなる群から選択したことを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項9】 前記硫化発光体を、SrS:Eu, SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu, (Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu, SrY<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu, (Mg, Ca)S:Eu, SrS:Ce, CaS:Ce, CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce及びCaS:Ce, Euからなる群から選択したことを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項10】 前記発光素子が、SiO<sub>2</sub>及びケイ酸塩のコーティングを有するSrS:Euを含むことを特徴とする請求項1から9のうちのいずれか1項に記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも1個の発光ダイオード及び蛍光層を設けた発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】固体光源、例えば発光ダイオード、特に半導体ダイオードが従来既知である。半導体ダイオード

の発光は、順方向にバイアスをかけられた半導体のpn遷移の遷移領域の電子-ホール対(励起子)の再結合に基づく。半導体のバンドギャップの寸法は、放出された光の波長を大まかに決定する。

【0003】可視光を放射する半導体ダイオードは、カラーディスプレイでも使用される。カラーディスプレイにおいて、3原色の赤色、緑色及び青色を、赤色発光半導体ダイオード、緑色発光半導体ダイオード及び青色発光半導体ダイオードのアレイによって発生させる。しかしながら、この場合、本物に近いカラー画像描写、特に画像中の緑色及び青色の真の描写を達成する方法が問題となる。

【0004】UV放射を行う半導体ダイオードの開発によって、ダイオードのアドレス指定を行うカラー画像スクリーン上における真のカラー画像表示の可能性が増大している。UV放射を行う半導体ダイオードとUV放射を可視光に変換する発光体を組み合わせることによって、半導体ダイオードによる所望の可視光のうちの任意の色及び白色を表現することができる。そのようなカラーディスプレイは、例えばドイツ国特許番号第19800983号から既知である。この原理は、適切な発光体を使用する場合には、紫色又は青色光を出射する半導体ダイオードにも当てはまる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のランプと比較した場合における発光半導体ダイオードの主な利点は、高い安定性及びそれに伴う長い耐用年数である。ダイオードのアドレス指定を行うカラー画像スクリーンの制限要因は、蛍光層で用いられる蛍光体の安定性である。蛍光体が周辺雰囲気から完全に分離されないで、水に反応する蛍光体は、空気からの水分によって加水分解されるおそれがある。比較的安定な蛍光体も、高温及び高湿度の影響下で加水分解されるおそれがある。蛍光層中の蛍光体の劣化によって、発光素子の耐用年数が短縮する。

【0006】本発明の目的は、発光ダイオード及び蛍光層が設けられた耐用年数が向上した発光素子を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この目的は、少なくとも1個の発光ダイオード及び蛍光層を設け、この蛍光体が、コーティングを有する少なくとも一つの蛍光体を具えることを特徴とする発光素子によって達成される。

【0008】空気中の水分によって生じる劣化は、高密度の耐水フィルムを有する蛍光体粒子のコーティングによって防止される。

【0009】好適には、前記コーティングを、有機材料、無機材料及びガラス材料からなる群から選択する。

【0010】更に好適には、前記有機材料を、ラテックス及びポリオルガノシロキサンからなる群から選択する。

【0011】更に好適には、前記ガラス材料を、ホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩、アルカリケイ酸塩からなる群から選択する。

【0012】更に好適には、前記無機材料を、酸化物、ホウ酸塩、リン酸塩及びこれら材料の組合せからなる群から選択する。

【0013】これら有機材料、ガラス材料及び無機材料は、蛍光体粒子に対して肉薄で水に対して不溶性のコーティングを形成し、そのコーティングは蛍光体と反応せず、かつ、UV放射すなわち410-450nmの波長を有する放射によって劣化されない。さらに、コーティングは無色であり、したがって、蛍光体の色の値に影響を及ぼさない。

【0014】好適例は、前記リン酸塩を、MをAl, La, Sc, Y及びLuからなる群から選択したオルトリン酸塩 $\text{MPO}_4$ 、又は、 $10^1$ と $10^0$ との間の鎖長n及びMをCa, Sr及びBaから選択した組成 $(\text{M}, \text{PO}_3)_n$ を有するポリリン酸塩としたことを特徴とする。

【0015】これらリン酸塩は、蛍光体上に高密度の表面を有する十分に閉ざされた薄膜を形成する。

【0016】好適には、前記蛍光体を、酸化蛍光体、硫化蛍光体、アルミン酸蛍光体、ホウ酸蛍光体、バナジン酸蛍光体及びケイ酸蛍光体からなる群から選択する。

【0017】これら蛍光体を適切な活性剤と組み合わせることによって、UV放射又は青色光を、更に長い波長の可視光に変換する。

【0018】好適には、前記アルミン酸蛍光体を、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 及び $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}, \text{Mn}$ からなる群から選択する。

【0019】特に、特別なコーティングを有する $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ は、青色光によって励起されると黄色を発する蛍光体となる。

【0020】更に好適には、前記硫化蛍光体を、 $\text{SrS}:\text{Eu}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}$ ,  $\text{SrS}:\text{Ce}$ ,  $\text{CaS}:\text{Ce}$ ,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 及び $\text{CaS}:\text{Ce}, \text{Eu}$ からなる群から選択する。

【0021】特に、 $\text{SrS}:\text{Eu}$ のような硫化物を含む蛍光体は、以下の反応式に基づいて空気中の水分によって加水分解される。



したがって、好適には硫化物を有するコーティングによって蛍光体が安定化される。

【0022】更に好適には、前記発光素子が、 $\text{SiO}_2$ 及びケイ酸塩のコーティングを有する $\text{SrS}:\text{Eu}$ を含む。

【0023】

【発明の実施の形態】図1に示すように、発光素子1は、最も簡単な場合において、UV放射又は青色光を発するダイオード2と、ダイオード3に設けられた蛍光層2とを具える。本実施の形態では、蛍光層2は、耐水コーティングを行った蛍光体4を有する透明層5を具える。透明層5の材料を、例えば、ポリアクリレート( $\text{polyacrylate}$ )、ポリスチロール( $\text{polystyrol}$ )、エポキシ樹脂( $\text{epoxide resin}$ )、ポリプロピレン、ポリカーボネート又は他の一部の重合体とすることができる。

【0024】大量生産される製品のような発光素子1は、通常、エポキシ樹脂のレンズが成形されるエポキシハウジング6によって保護される。このレンズは、発光素子1からの光の案内を向上させる役割を果たす。本実施の形態では、蛍光層2を透明層5とエポキシハウジング6との間に設けてもよい。蛍光層2をエポキシハウジング6の外側のコーティングとして設けることもできる。これらの場合において、蛍光層2は、コーティングを設けた蛍光体4を具える蛍光体混合物( $\text{phosphor}$ )を含む。他の実施の形態では、蛍光層2がエポキシ樹脂から形成され、蛍光体4にコーティングを設ける。本実施の形態では、蛍光層2はエポキシハウジング6を形成する。

【0025】発光素子が例えば白色光を出射すべき場合、蛍光層は、赤色を発する蛍光体、青色を発する蛍光体及び緑色を発する蛍光体の物理的な混合を含む。

【0026】大型の2次元ディスプレイを、発光ダイオード3のアレイによって容易に製造することができる。そのような発光ダイオード3のアレイを、蛍光層2によって押しつけられたガラスプレートによってカバーすることができる。蛍光層2は、三角形に配置した3点パターンで設けられた赤色蛍光体、緑色蛍光体及び青色蛍光体を具える。

【0027】UVを出射するダイオード3は、例えば、 $\text{InGaN}$ 又は $\text{GaN}$ を含む。このUVを出射するダイオード3は、半値幅 $\text{FWHM} < 50\text{nm}$ である370nmと410nmの間の最大発光( $\text{emission maximum}$ )を有する。410nmと450nmの間の波長を有する青色光を出射するダイオード3は、例えば、 $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}$ 構造を有する。UV又は青色光を出射するダイオード3に電気的なエネルギーを供給する手段を、発光を維持するために設ける。その手段は、少なくとも2個の電極を有する。

【0028】蛍光層2で使用される蛍光体を、例えば、酸化蛍光体、硫化蛍光体、アルミン酸蛍光体、ほう酸蛍光体、バナジン酸蛍光体又は珪酸蛍光体とする。特に、以下の蛍光体を使用される： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}, \text{Mn}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ ,  $\text{Bi}_2\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Bi}_2\text{YVO}_4:\text{Eu}, \text{Bi}$ ,  $\text{YBO}_3:\text{Ce}, \text{Tb}$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{E}$

u,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :Eu,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ :Eu,  $\text{SrS}$ :Eu,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :Eu, (Sr, Ca, Ba)  $(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{S}_4$ :Eu,  $\text{SrY}_2\text{S}_4$ :Eu, (Ca, Sr)  $\text{S}$ :Eu, (Mg, Ca)  $\text{S}$ :Eu,  $\text{SrS}$ :Ce,  $\text{CaS}$ :Ce,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ :Ce又は $\text{CaS}$ :Ce, Eu.

【0029】蛍光体4の粒子は、肉薄で平坦な耐水層によって被覆される。対数コーティングの層の厚さは、通常、 $0.001-0.2\mu\text{m}$ であり、したがって、非常に薄いので、光子が、エネルギーをほとんど損失することなく層を通過することができる。

【0030】コーティングの形成は、コーティング材料に応じて種々の方法に従う。

【0031】蛍光体をラテックスで被覆するために、ラテックスを有機溶媒で溶解する。その後、蛍光体4がこの溶媒中で懸濁(suspend)される。ラテックスは、ラテックスが溶解しない溶媒を加えることによって、蛍光体2の粒子に沈殿(precipitate)される。コーティングされた蛍光体を濾過及び乾燥した後、ラテックスは高温で溶融(fuse)される。

【0032】ポリシロキサンを含むコーティングは、ポリシロキサンを蛍光体4に直接混合することによって得られる。代わりに、ポリシロキサンを有機溶媒に溶融し、その後、蛍光体4をこの溶媒に懸濁させることもできる。溶媒の蒸発後、蛍光体4の粒子に接着するポリシロキサンを、過熱、触媒又はラジカルな開始(radical initiation)によって交差結合させる。

【0033】ホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩(phosphosilicate)又はアルカリケイ酸塩からガラスタイプのコーティングを製造するために、例えば珪酸カリウム又は珪酸ナトリウムの珪酸塩のコロイド溶液を、水酸化アンモニウム溶媒に加える。蛍光体4を加えた後、結果的に得られる混合物を強力にかき混ぜる。コーティングを有する蛍光体4を濾過して取り出すとともに、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥する。

【0034】所定の場合には、珪酸塩に加えて $\text{SiO}_2$ を含むのがコーティングに有利である。そのようなコーティングを製造するためには、ホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩又はアルカリケイ酸塩のコロイド溶液を水酸化アンモニウム溶液に加える。蛍光体4を加えた後、エタノール中のテトラエチルオルトケイ酸塩(tetraethyl orthosilicate)の溶液を混合物に加え、結果的に得られた混合物を強力にかき混ぜる。コーティングを有する蛍光体4は、取り出されるとともに $100^\circ\text{C}$ で乾燥される。

【0035】安定性を増大させるために、第2のコーティング層を設けることができる。このために、既に説明したように、ホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩又はアルカリケイ酸塩のコロイド溶液を水酸化アンモニウム溶液に加える。先ず、既にコーティングを設けた蛍光体4をこの混合物に加え、その後、エタノール中のテトラエチル

オルトケイ酸塩(tetraethyl orthosilicate)の溶液を加える。強力にかき混ぜた後、二重コーティングした蛍光体4を取り出すとともに $100^\circ\text{C}$ で乾燥する。

【0036】無機材料のコーティングを形成するために、所望のコーティング材料、例えば、酸化物、ホウ酸塩、リン酸塩又はこれらコーティング材料の組合せを含む懸濁液を作る。

【0037】代わりに、懸濁液は、本発明によるコーティング材料の前駆物質も含み、それは、その後、熱処理によって所望の粒子に転化される。したがって、例えば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を含む懸濁液は、先ず、蛍光体4の粒子の上に設けられ、その後、 $\text{MgO}$ の層に熱的に転化される。

【0038】 $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ のような酸化物を含むコーティングに使用される開始化合物を、水溶性の金属塩、特に、水溶性の硝酸塩、酢酸塩、又はクエン酸塩とする。これら金属塩の一つ以上が、コーティング溶液を作る間に水中で溶解され、pH値が7に調整される。被覆すべき蛍光体4はこの溶液中で拡散する。

このようにして得られた蛍光体4の水性懸濁液は、懸濁液のpH値が9.5まで上昇するとともに酸化物又は水酸化物が蛍光体粒子に沈殿するまで、かき混ぜながらアンモニアを含む雰囲気と接触し続ける。コーティングを有する蛍光体4が取り除かれ及び乾燥される。蛍光体が水酸化物で被覆された場合、それは、段階的に上昇する温度で焼成されて、水酸化物が、対応する酸化物に転化される。

【0039】蛍光体4を $\text{SiO}_2$ で被覆するために、好適には、単量体の加水分解可能な無水ケイ酸、例えば、テトラエチルオルトケイ酸を最初に調合する。蛍光体4を加えた後、結果的に得られる混合物を強力にかき混ぜ、その後、溶媒、例えばエタノールを除去する。コーティングを有する蛍光体4は、高密度の $\text{SiO}_2$ のコーティングを得るために $80^\circ\text{C}$ の水蒸気で飽和した雰囲気と露出する。

【0040】加水分解可能な無水ケイ酸を予め既に部分的に凝縮してもよい。このために、単量体の無水ケイ酸を、希薄 $\text{HCl}$ の触媒量に混合し、還流下で24時間加熱する。その後、溶媒を、予め凝縮された無水ケイ酸を含むことなく、蒸留によって除去する。

【0041】正リン酸塩を含むコーティングに対して用いられる開始化合物を、組成 $\text{MX}_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ を有する可溶性金属塩とする。この場合、Mは、金属Al, Sc, Y, Lu及びLaのうちの一つを表し、Xは、陰イオン $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3$ 及び $\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$ のうちの一つ以上を表し、yは、零以上の数を表す。溶媒としては一般に水が用いられる。

【0042】リン酸、好適には85%リン酸及び尿素を

この溶液に加える。結果的に得られる溶液を好適には薄膜ナイロンフィルタによって濾過した後、蛍光体4を加える。懸濁液を、そのpH値が7になるまでかき混ぜながら加熱する。室温まで冷却した後、コーティング4を有する蛍光体4は、取り出され、すすがれ、かつ、乾燥される。

【0043】ポリリン酸塩から構成したコーティングを形成するために、ポリリン酸塩の水溶液を、被覆すべき蛍光体4の懸濁液に加える。ポリリン酸塩は、組成(M,  $\text{PO}_3$ )を有し、この場合、Mを、Ca, Sr及びBaの群から選択し、鎖長nは $10^1$ と $10^8$ の間にある。Ca, Sr又はBaの水溶性の塩の水溶液を、この懸濁液に加える。懸濁液のpH値は、アンモニア又はナトリウムの苛性アルカリ溶液を加えることによって、アルカリ領域に保持される。コーティングを有する蛍光体4は、取り出され、すすがれ、かつ、乾燥される。

【0044】ほう酸塩から構成したコーティングを形成するために、ほう酸エステルのアルコール溶液に、被覆すべき蛍光体4の懸濁液を加え、そのエステルは、一般式 $\text{H}_n - \text{B}_n \text{O}_{3n-1}$ を有する多ほう酸(polyboric acid)から得られる。この場合、 $n \leq 3$ である。結果的に得られる反応混合物は、2〜24時間室温でかき混ぜられ、コーティングを有する蛍光体4が取り出され、かつ、乾燥される。

	QE [%]	Abs. [%]	Sr [原子%]	S [原子%]	O [原子%]	Si [原子%]	C [原子%]
SrS:Eu	100	78.4	16.3	14.2	66.3	-	3.2
$\text{SiO}_2$ -SrS:Eu	97	77.6	-	-	46.3	12.5	41.2

【0050】次に、青色光を発するダイオード3及び $\text{SiO}_2$ を被覆したSrS:Euを含む蛍光層2を有する発光素子1を製造する。このために、InGa<sub>0.5</sub>N/AI<sub>0.5</sub>GaNダイオード3を、ポリアクリレートの透明層5によって包囲する。透明層5は、蛍光体4として $\text{SiO}_2$ を被覆したSrS:Euを更に含む。その後、発光素子1はエポキシハウジング6によって保護される。

#### 【0051】実施例2

アンモニア250gを水750gに混合し、(15重量%)のコロイド状のケイ酸カリウム溶液25gをこの混合物に加える。その後、SrS:Euを加え、結果的に得られる懸濁液を強力にかき混ぜる。エタノール750ml中のテトラエチルオルトケイ酸塩10mlの溶液を、15分未満の期間に亘って懸濁液に滴下する。結果的に得られる反応混合物は、室温で90分間かき混ぜられる。被覆されたSrS:Euが取り出され、100℃で乾燥される。被覆された蛍光体は、水750g中のアンモニア250g及びコロイド上のケイ酸カリウム25gの混合物中で再び懸濁される。エタノール1リットルと、エタノール500ml中のテトラエチルオルトケイ酸10mlとの混合物を、この懸濁液に滴下する。結果的に得られる反応混合物を、室温で60分間かき混ぜ

かつ、乾燥される。

【0045】本発明の実施例を、以下で詳細に説明する。

#### 【0046】実施例1

まず、40.0ml無水エタノール中のテトラエチルオルトケイ酸塩(TEOS)30.0gを、0.1M HCl 0.864mlに混合する。結果的に得られる反応混合物は、還流下で24時間加熱される。その後、凝縮が行われなかったTEOS及びエタノールが、蒸留によって除去される。

【0047】SrS:Eu 10gを、無水エタノール50.0mlで懸濁する。予め凝縮されたTEOSをこの懸濁液に加え、結果的に得られる混合物を15分間かき混ぜる。真空における溶媒の蒸留後、結果的に得られるTEOSを被覆したSrS:Euを、80℃の温度の水蒸気を含む空気に露出する。 $\text{SiO}_2$ のコーティングの膜厚を100nmとする。

【0048】表1は、100nmの膜厚を有する $\text{SiO}_2$ の層によるSrS:Euの蛍光体粒子のコーティングによって量子効率がほとんど減少しないことを示す。

【0049】表1:  $\text{SiO}_2$ を被覆したSrS:Eu及びSrS:Euの量子効率(Q. E.)、吸収(Abs.)及び表面組成

【表1】

	QE [%]	Abs. [%]	Sr [原子%]	S [原子%]	O [原子%]	Si [原子%]	C [原子%]
SrS:Eu	100	78.4	16.3	14.2	66.3	-	3.2
$\text{SiO}_2$ -SrS:Eu	97	77.6	-	-	46.3	12.5	41.2

る。ケイ酸カリウムのコーティングを有するSrS:Euが取り出され、100℃で乾燥される。

【0052】次いで、青色光を発するダイオード3及びケイ酸カリウムを被覆したSrS:Euを含む蛍光層2を有する発光素子1を製造する。このために、InGa<sub>0.5</sub>N/AI<sub>0.5</sub>GaNダイオード3は、ポリアクリレートの透明層5によって包囲される。蛍光体4が透明層5の上に設けられると、ケイ酸カリウムを被覆したSrS:Euを含む蛍光層2が設けられる。その後、発光素子1は、エポキシハウジング6によって保護される。

#### 【0053】実施例3

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O 4.45gを、純水1.25リットル中に溶解する。85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1.37g及び尿素36.04gをこの溶液に加える。結果的に得られる混合物を膜厚0.2μmのナイロンフィルタに濾過した後、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>を加える。懸濁液を、溶液のpH値が7になるまで90℃でかき混ぜる。懸濁液を室温まで冷却することができ、AlPO<sub>4</sub>を被覆した蛍光体SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>を取り出し、純水で数回洗浄し、かつ、100℃で1時間加熱する。

【0054】次いで、青色光を発するダイオード3及びAlPO<sub>4</sub>を被覆したSrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含む蛍光層2を

有する発光素子1を製造する。このために、InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub>ダイオード3を、ポリアクリレートの透明層5によって包囲する。透明層5は、蛍光体4としてのAlPO<sub>4</sub>を被覆したSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>を更に含む。その後、発光素子1はエポキシハウジング6によって保護される。

#### 【0055】実施例4

(3.9モルの)Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 1.0gを、水50ml中に溶解する。Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>を水50ml中で懸濁し、窒化マグネシウム溶液をこの懸濁液に加える。7.5のpH値を有する結果的に得られた懸濁液を強力にかき混ぜる。懸濁液のpH値は、濃縮アンモニア溶液によってpH9.1まで上昇し、その結果、Mg(OH)<sub>2</sub>が沈殿し始める。強力に2時間かき混ぜ\*

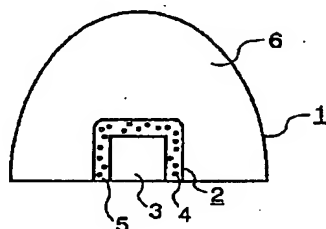
した後、コーティングが施された蛍光体を取り出され、80℃で乾燥され、最終的には250℃で2時間焼成される。

【0056】青色光を発するダイオード3及びMgOを被覆したY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>を含む蛍光層2を有する発光素子1を製造する。このために、このために、InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub>ダイオード3を、ポリアクリレートの透明層5によって包囲する。透明層5は、蛍光体4としてのMgOを被覆したY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>を更に含む。その後、発光素子1はエポキシハウジング6によって保護される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 発光素子を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 11/80	CPM	C 0 9 K 11/80	CPM
	CPP		CPP
11/84		11/84	
// C 0 3 B 8/02		C 0 3 B 8/02	A
(71)出願人 590000248		(72)発明者 ベーター シュミット	
Groenewoudseweg 1,		ドイツ国 52064 アーヘン ズュートシ	
5621 BA Eindhoven, Th		ュトラーセ 62	
e Netherlands		(72)発明者 フォルカー ウルリヒ ヴァイラー	
(72)発明者 コルネリス ラインダー ロンダ		ドイツ国 52066 アーヘン ビスマルク	
ドイツ国 52072 アーヘン シェナウア		シュトラーセ 176	
ー フリーデ 81		F ターム (参考) 4G014 AH02 AH06	
(72)発明者 ヴァルター マイヤー		4H001 CC02 CC05 CC09 CC11 CC12	
ドイツ国 52477 アルスドルフ ザール		CC13 XA05 XA08 XA12 XA13	
シュトラーセ 115		XA14 XA16 XA20 XA23 XA31	
		XA38 XA39 XA56 XA57 XA64	
		YA25 YA58 YA63	
		5F041 AA11 AA44 CA40 DA46 DA57	
		DA58 EE25	